

05

Кинетика формирования и роста нановолокон по схеме „пар—жидкость—твердое тело“

© Ф.Н. Боровик, С.П. Фисенко

Институт тепло-массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии, Минск
E-mail: fsp@hmti.ac.by

Поступило в Редакцию 17 августа 2006 г.

Рассмотрена кинетика основных физических процессов, определяющих формирование нановолокон с помощью совокупности фазовых переходов „пар—жидкость—твердое тело“. Исследована роль термодинамики и кинетики нуклеации на начальном этапе роста нановолокна. В одномерном приближении получены приближенные выражения для длины нановолокна; оценено влияние процессов переноса в газовой фазе.

PACS: 64.70.Dv, 68.70.+w

Разработка физических основ технологии производства нановолокон представляет собой одну из актуальных задач прикладной физики. Во многих методах получения нановолокон фактически используется совокупность фазовых переходов „пар—жидкость—твердое тело“ [1–3]. Углубление понимания работы этого механизма представляет большой научный и практический интерес.

На рис. 1 схематично показана работа совокупности фазовых переходов „пар—жидкость—твердое тело“. В нанокляпке из вещества B радиусом R , расположенной на подложке, создается пересыщенный раствор вещества A . При этом вещество A поступает в каплю в основном из газовой фазы. Нанокляпка выступает как своеобразный накопитель, ведущий в конечном итоге к образованию пересыщенного раствора. При этом на границе нанокляпки с подложкой происходит нуклеация вещества A с характерным размером критических кластеров около 1 нм. В ходе последующего роста этих кластеров внутри капли происходит их слияние, и начинается рост нановолокна уже вне капли. Наличие кристаллической подложки, как показано ниже, существенно понижает термодинамический барьер образования первичных кластеров. Однако

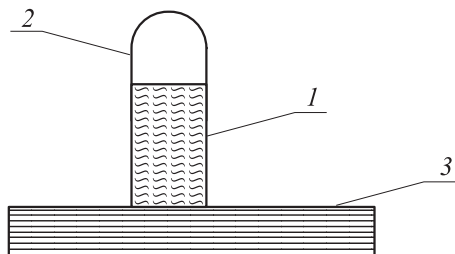


Рис. 1. Основные элементы формирования нановолокна в совокупности фазовых переходов „пар–жидкость–твёрдое тело“: 1 — нановолокно, 2 — нанокляпа, 3 — подложка.

наличие подложки из того же материала A не является, как нам представляется, обязательным элементом. Термодинамическая причина роста нановолокон из капли состоит в том, что именно это направление роста ведет к уменьшению свободной энергии системы. При росте нановолокна внутри капли свободная энергия системы дополнительно увеличивалась бы за счет вклада деформаций капли, возникающих при росте. Размер нанокляпы, внутри которой идет образование кластеров, должен быть достаточно малым. Действительно, в противном случае было бы трудно создать как высокое пересыщение в объеме капли, так и интенсивные однородные диффузионные потоки внутри ее. Неоднородные диффузионные потоки стимулируют появление трубчатых нановолокон.

Скорость роста нановолокна определяется диффузионным потоком внутри капли, степенью пересыщения раствора внутри капли, плотностью и структурой нановолокна и его радиусом. При этом пересыщение раствора S зависит от механизмов поддержания неравновесного состояния в нанокляпе. Для большинства экспериментов таковым является осаждение вещества из газовой фазы. При малых парциальных давлениях газа, переносящего примесь A , важна и поверхностная диффузия атомов вещества A . Представляется, что по мере увеличения длины нановолокна все более существенную роль начинают играть тепловые процессы [4]. В частности, эти тепловые процессы связаны с выделением скрытой теплоты фазового перехода на границе жидкость–кристалл при осаждении паров вещества A на

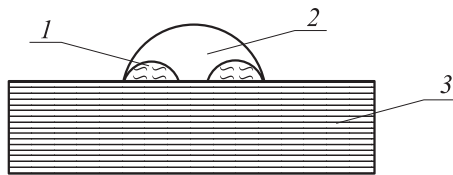


Рис. 2. Нуклеация кластеров (1) внутри нанокapли (2); подложка (3).

капле и теплопроводностью по длине нановолокна. Совместно процессы роста нановолокна и теплообмена рассматриваются в нашей следующей работе.

Пересыщение раствора S в капле определим как

$$S = n/n_1(T), \quad (1)$$

где n — числовая плотность молекул сорта A в растворе, $n_1(T)$ — числовая плотность молекул, отвечающая равновесной растворимости вещества A при температуре T . Если в качестве примеси A выступает углерод C и в качестве материала капли B никель Ni , то $n_1(873 \text{ K}) \sim 1.9 \cdot 10^{26} \text{ at./m}^3$.

Первичные кластеры образуются при помощи гетерогенной нуклеации на подложке. Как показано ниже, существенную роль играют свойства материала подложки, а не только свойства самой капли. Свободная энергия $\Delta\Phi(g)$ кластера из g молекул примеси на границе капли и подложки имеет вид (для простоты мы принимаем, что кластеры имеют полусферическую форму с характерным размером около 1 nm):

$$\Delta\Phi(g) = -gkT \ln(S) + 2\pi r^2 \sigma_{ab} + \pi r^2 (\sigma_{as} - \sigma_{bs}), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, r — радиус кластера, σ_{ab} — поверхностное натяжение между кластером и фазой B в капле, σ_{as}, σ_{bs} — соответственно поверхностное натяжение между кластером и материалом подложки и между материалом подложки и фазой B (рис. 2). В правой части выражения (2) последнее слагаемое, учитывающее разность коэффициентов поверхностного натяжения, в целом ряде случаев ($\sigma_{as} < \sigma_{bs}$) может существенно уменьшить свободную энергию формирования кластера из материала примеси. Если подложка сделана

из материала A , то $\sigma_{as} = 0$ и уменьшение максимально. Критический кластер из g^* атомов определяется из условия максимума свободной энергии образования $\Delta\Phi(g)$ [5,6]

$$\frac{\partial\Delta\Phi(g)}{\partial g} = 0. \quad (3)$$

Число атомов g^* в критическом кластере (r^* — соответственно радиус критического кластера) равно:

$$g^* = \frac{2\pi v_A^2}{3(kT \ln(S))^3} [2\sigma_{ab} + (\sigma_{as} - \sigma_{bs})]^3, \quad (4)$$

где v_A — объем на одну молекулу в макроскопической фазе A . Формула (4) представляет собой обобщение известной формулы Гиббса [6]. Подставляя выражение (4) в (2), находим выражение для свободной энергии критического кластера $\Delta\Phi^*$.

Используя основную идею классической теории кинетики нуклеации [6], запишем приближенную формулу для скорости нуклеации I критических кластеров на подложке внутри капли:

$$I = n^2 2\pi D r^* \exp[-\Delta\Phi^*/kT], \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии вещества A в капле, состоящей в основном из вещества B . Если $\Delta\Phi^*/kT \sim 20$, то для нуклеации углерода в капле никеля Ni ($D \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $n \sim 10^{27} \text{ at./m}^3$, радиус критического кластера $\sim 1 \text{ nm}$), согласно (5), скорость нуклеации будет порядка $I \sim 2 \cdot 10^{23} \text{ кластер}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$. Для начала роста нановолокна с помощью совокупности фазовых переходов „пар—жидкость—твердое тело“ необходимо, чтобы внутри капли образовалось достаточно много критических кластеров за относительно короткое время (рис. 2). Согласно результатам [7], характерное время ожидания τ появления кластера новой фазы в капле вблизи подложки может быть оценено как $\tau \sim (IR^2d)^{-1}$, где $d \approx 1 \text{ nm}$ — характерная высота слоя вблизи подложки, внутри которого образуются зародыши новой фазы. С другой стороны, τ есть характерное время преодоления термодинамического барьера при нуклеации [8].

Рассмотрим процесс роста нановолокна из капли на подложке в изотермическом приближении. Считаем, что стадия слияния (срастания)

критических кластеров достаточно быстрая. Отметим, что проявлением стадии слияния, следы которой сохраняются и при последующем росте нановолокна, должна быть достаточно пористая структура его начала. Экспериментальная проверка этого утверждения представляется достаточно простой и в то же время важной для раскрытия кинетических механизмов роста нановолокна.

В одномерном приближении условие Стефана на межфазной границе нановолокна и нанокапли имеет вид

$$-D\nabla_n = vn_s, \quad (6)$$

где v — скорость движения межфазной границы относительно подложки. Используя квазистационарное приближение, развитое в [4,9], после интегрирования (6) имеем выражение для длины нановолокна L как функции времени

$$L \sim Dt/Rn_s. \quad (7)$$

Этот результат был получен в работах [1–3] и независимо экспериментально (см. [10]) при изучении роста нановолокна углерода из никелевой капли. Свойства материала капли B влияют на рост нановолокна через величину D . Температурная зависимость D накладывает ограничения на температуру нанокапли для экспериментальной реализации опыта по росту нановолокна. Если $R = 10$ nm, а $D \sim 10^{-13}$ m²/s при 1000 К и если $n/n_s \sim 10^{-2}$, то тогда $v \sim 10^{-7}$ m/s.

Особый интерес представляет образование нановолокон с трубчатой структурой. Обозначим внутренний радиус трубчатой структуры как R_i , а внешний радиус равен R . Полный поток вещества A в нанокапле обеспечивает рост трубчатого нановолокна, и выражение для длины трубчатого нановолокна L_t имеет вид

$$L_t = DtRSn_1(T)/n_s(R^2 - R_i^2).$$

Таким образом, при одном и том же пересыщении рост трубчатых нановолокон тем выше, чем ближе внутренний и внешний радиусы. Можно сказать, что трубчатые нановолокна растут быстрее, чем сплошные нановолокна.

Обозначим поток молекул сорта A из газовой фазы на единицу площади нанокапли как J . Тогда в стационарном режиме роста нановолокна имеем оценку снизу J :

$$J > Dn_1/2R. \quad (8)$$

В свободномолекулярном режиме поток J [6]:

$$J \sim P/\sqrt{mT},$$

где P — давление газа, m — масса молекулы газа, переносящего смесь к наноклапте. Таким образом, при уменьшении радиуса наноклапты, как следует из (8), для сохранения той же скорости роста нановолокна необходимо увеличивать парциальное давление газа.

Авторы признательны С.И. Шабуне за стимулирующие дискуссии.

Частичная поддержка работы была оказана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект T04P-021).

Список литературы

- [1] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70 (031 604).
- [2] *Сибирёв Н.В., Сошников И.П., Дубровский В.Г., Аршанский Е.* // Письма ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 7. С. 28–34.
- [3] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Цирлин Г.Э.* // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 4–10.
- [4] *Фисенко С.П., Базылев Б.Н., Вюртц Г.* // Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76. В. 4. С. 3–9.
- [5] *Питаевский Л.П., Лифшиц Е.М.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [6] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
- [7] *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Сплошная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
- [8] *Fisenko S.P., Wilemski G.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70 (056 119).
- [9] *Кухарев Д.С., Рогожников А.Н., Фисенко С.П., Шабуня С.И.* // Инженерно-физический журнал. 1993. Т. 65. В. 2. С. 229–235.
- [10] *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. В. 7. С. 675–698.